

**MOLD FOR MOLDING SYNTHETIC RESIN AND MANUFACTURE THEREOF****Publication number:** JP6143294**Publication date:** 1994-05-24**Inventor:** KATAOKA HIROSHI; UMEI ISAO**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND**Classification:**

**- international:** **B29C33/38; B29C33/42; B29C45/37; B29C49/52;**  
**B29C33/38; B29C33/42; B29C45/37; B29C49/48;**  
(IPC1-7): B29C33/38; B29C33/42; B29C45/37;  
B29C49/52

**- European:****Application number:** JP19920295091 19921104**Priority number(s):** JP19920295091 19921104*Report a data error here***Abstract of JP6143294**

**PURPOSE:**To obtain a molded form having a small increase in a cooling time, high durability against repetitive moldings of several ten thousands of times and excellent mold surface reproducibility by forming a special polyimide layer on a wall of the mold for forming a mold cavity of a main mold made of special metal. **CONSTITUTION:**A mold for molding synthetic resin has a polyimide layer on a wall of the mold for forming a mold cavity of a main mold made of metal having a thermal conductivity at 23 deg.C of 0.05cal/cm.sec. deg.C or more. Further, the layer has a thickness of 0.02-2mm, thermal conductivity of 0.002cal/cm.sec. deg.C or less, glass transition temperature of 200 deg.C or higher and is formed on an embossed finely rugged surface. Thus, when the surface of the mold wall is coated with the polyimide layer of heat insulator and thermoplastic resin is injected in the mold, the wall of the mold is temporarily heated by the heat of the injected resin, applied with an injection pressure in a state of softening temperature or higher, and the surface of the mold is sufficiently reproduced.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-143294

(43) 公開日 平成6年(1994)5月24日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C	33/38	8823-4F		
	33/42	8823-4F		
	45/37	7179-4F		
	49/52	6122-4F		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平4-295091	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成4年(1992)11月4日	(72) 発明者	片岡 紘 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	梅井 勇雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 合成樹脂成形用金型及びその製法

(57) 【要約】

【構成】 金属から成る主金型の型壁面を0.02～2mm厚のポリイミド層で被覆し、該ポリイミド層がしば状等の微細凹凸表面である金型。更にポリイミド表面をアルカリ液で腐食加工することにより微細凹凸表面金型を形成する方法。

【効果】 冷却時間の増大が小さく、数万回の繰返し成形に耐え、型表面再現性に優れた成形品を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 23℃に於ける熱伝導率は0.05 cal/cm・sec・℃以上の金属から成る主金型の型キャビティを形成する型壁面にポリイミド層が設けられた金型であり、更に該ポリイミド層は0.02～2mm厚で、熱伝導率が0.002 cal/cm・sec・℃以下でガラス転移温度が200℃以上で、かつ、しば状等の微細凹凸表面である合成樹脂成形用金型。

【請求項2】 主金型表面に形成したポリイミド層表面をアルカリ液で腐食加工することにより微細凹凸を形成する請求項1の金型の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は合成樹脂の成形用金型に関する。更に詳しくはしば状等の微細凹凸の金型表面再現性に優れた成形品を得る射出成形用金型あるいはブロー成形用金型に関する。

## 【0002】

【従来の技術とその問題点】しば状、梨地状、艶消し状等の微細凹凸表面を有する成形品を得るには、金型表面が上記微細凹凸状の金型キャビティへ熱可塑性樹脂を射出して形成されている。型表面の形状状態の付与における再現性を良くするには、通常、樹脂温度を高くしたり、射出圧力を高くする等の成形条件を選ぶことによりある程度達成できる。

【0003】これらの要因の中で最も大きな影響があるのは金型温度であり、金型温度を高くする程好ましい。しかし、金型温度を高くすると、可塑化された樹脂の冷却固化に必要な冷却時間が長くなり成形能率が下がる。金型温度を高くすることなく型表面の再現性を良くし、又金型温度を高くしても必要な冷却時間が長くない方法が要求されている。金型に加熱用、冷却用の孔をそれぞれとりつけておき交互に熱媒、冷媒を流して金型の加熱、冷却を繰返す方法も行われているが、この方法は熱の消費量も多く、冷却時間が長くなる。

【0004】射出成形は複雑な形状の成形品が一度の成形で得られることに最大の長所があり、この長所を保持しつつ、金型内の冷却時間が長くならず、且つ、金型表面再現性を良くした成形品を成形することが要求されている。本発明はこれ等の要求に応えた金型である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、金型表面を断熱層で被覆した金型に於いて、

- 1) 複雑な形状の金型キャビティを有する金型に適用できる
  - 2) 冷却時間の増大が小さい
  - 3) 数万回の繰返し成形に耐える
  - 4) 金型表面再現性に優れた、しば状表面等を有する成形品が得られる
- を達成することができる金型を提供することである。

【0006】本発明者らは、この課題を達成するため、断熱層で被覆した金型について検討を行い、主金型表面を被覆する断熱物質、その被覆状態、被覆方法について次のことが非常に重要であることを見出した。すなわち、断熱層に関しては、実質的に金型最表面にあって薄層であること、また断熱物質に関しては、熱伝導度が低いこと、耐熱性に優れること、引張強度、伸びが大きくしかも冷熱サイクルに強いこと、表面高度が大きいこと、耐摩耗性に優れること、金型本体への塗布が良好にできること、金型本体との密着性が良いこと、さらに断熱層の形成時あるいは本金型を用いた合成樹脂の成形時に、耐蝕性に優れることである。

【0007】そこで、本発明者らは、これ等の事項を満たす断熱物質、被覆状態および被覆方法について、更に該断熱物質の表面を希望する微細凹凸表面とする方法について研究を重ねた結果、始めて本発明に至った。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、23℃に於ける熱伝導率は0.05 cal/cm・sec・℃以上の金属から成る主金型の型キャビティを形成する型壁面に、ポリイミド層が設けられた金型であり、更に該ポリイミド層は0.02～2mm厚で、熱伝導率が0.002 cal/cm・sec・℃以下で、ガラス転移温度が200℃以上で、かつしば状等の微細凹凸表面である合成樹脂成形用金型である。更に、本発明は主金型表面に形成したポリイミド層表面をアルカリ液で腐食加工することにより微細凹凸を形成する上記金型の製法である。

【0009】金属から成る主金型の表面を合成樹脂から成る薄い断熱層で被覆することにより、成形品の型表面再現性を良くする方法については、多くの公知文献がある。しかし、従来これ等の金型は簡易金型として成形回数が少ない成形には使用できるものの、数万回の成形に耐える本格金型には鋼鉄等の強靱な材質で型キャビティを形成することがこれまでの常識である。射出成形では2mm厚程度の薄肉の型キャビティを高速で合成樹脂が射出されるため、鋼鉄等の強靱な材質で型キャビティを形成することが数万回の成形を行う本格金型ではこれまで必須と考えられている。

【0010】我々は、これについて更に深い研究を行い、主金型の表面を薄い合成樹脂で被覆しても、一定の条件を満たす合成樹脂から成る断熱層を使用すれば、数万回の射出成形に耐えることを発見し本発明に至る。すなわち、射出成形では、金型に射出された加熱可塑性樹脂は冷却された金型壁面に接触して接触面に直ちに固化層を形成し、引続き射出される樹脂は固化層と固化層の間を進行し、流動先端(flow front)に達すると、金型壁面の方向へ向かい、金型壁面と接して固化層となる。

【0011】すなわち、射出される樹脂は金型壁面を上

3

から押しつける様に流れ、金型壁面をひきずる様に流れない。従って、金型表面を選択された合成樹脂から成る薄い断熱層で被覆すれば、該断熱層は射出される樹脂で直接摩耗することは無く、数万回の射出成形に耐え得ることを見出した。

【0012】本発明に用いる主金型材質は、23℃に於ける熱伝導率が $0.05 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上のもので、鉄又は鉄を50重量%以上含有する鋼材、アルミニウム又はアルミニウムを50重量%以上含有する合金、亜鉛合金、銅合金、例えばベリリウム銅合金等の一般に合成樹脂の金型に使用されている金属を包含する。特に鋼材が最も良好に使用できる。

【0013】本発明では、主金型の型キャビティを形成する型壁面をクロムメッキ又は／及びニッケルメッキで被覆されていることが好ましい。クロムメッキとニッケルメッキはポリイミドとの密着性に優れ、また耐蝕性にも優れているので、本発明の金型に採用する場合、特に効果が著しい。すなわち、鋼材等から成る主金型表面に直接ポリイミドを被覆する場合には、その被覆工程で主金型表面が変質する場合があり、ポリイミドとの密着性\*20

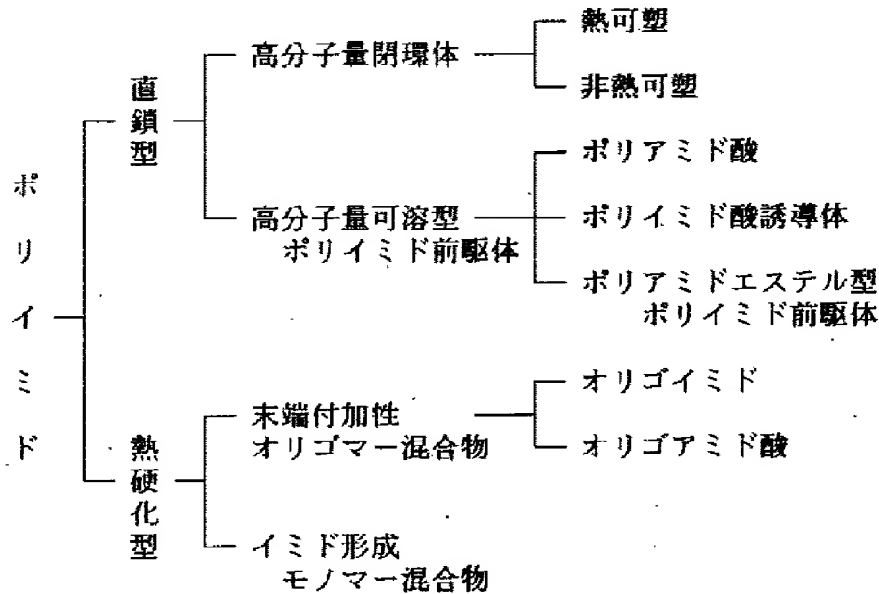
4

\*が不安定となり、剥離が生ずることがある。しかしクロムメッキ又はニッケルメッキであらかじめ被覆した場合は、表面変質が起こり難く、又、クロムとニッケルは、鉄に比べポリイミドとの密着性が良く、その上表面が安定しているので、本発明にとって非常に好ましいことがわかった。合成樹脂の成形中には、金型に加熱と冷却が繰返し加えられるため、密着力が安定して大きいことが非常に重要であり、数万回の成形に耐えるためには、クロムメッキ又は／及びニッケルメッキの効果が著しく大きいことがわかった。これらのメッキのうちでも、硬質クロムメッキは硬く、耐殺傷性にも優れ、最も好ましいものであった。

【0014】クロムメッキ又は／及びニッケルメッキの厚みは0.001から0.1mmが好ましい。メッキ方法は電気メッキ又は、化学メッキのいずれでも良い。一般的にポリイミドは直鎖型と熱硬化型に分けられそれらのポリイミド前駆体としては各種あり、次の表1の様に分類される。

【0015】

【表1】



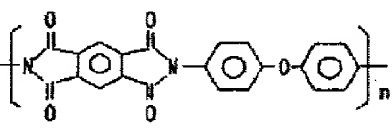
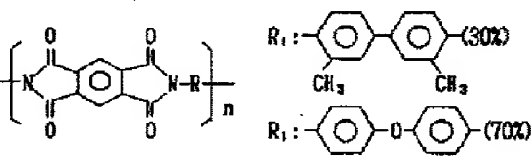
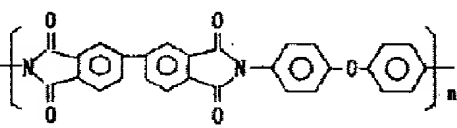
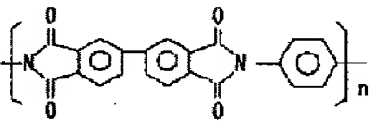
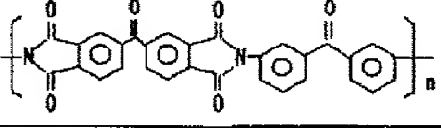
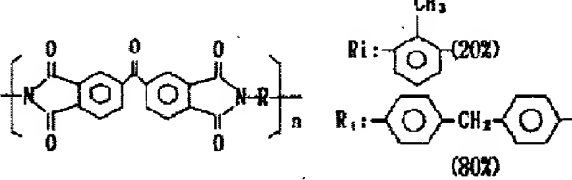
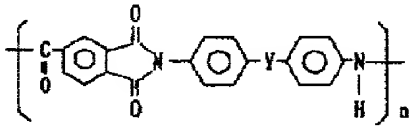
【0016】射出成形では、冷却された金型へ、加熱され可塑化された合成樹脂が射出され、それが金型内で冷却されて成形されるため、各成形毎に、金型表面では100℃にも及ぶ加熱と冷却が繰返される。ポリイミドと鉄等の金属では、熱膨張係数が1桁も異なっているので、100℃にも及ぶ加熱と冷却が繰返される毎に、金属とポリイミドとの界面に激しい応力が発生することになる。この応力に数万回にわたって耐え得るポリイミドとして、破断強度、破断伸度共に大きく、且つ金型との

40 密着力が大きいことが好ましく、金型との密着性を阻害する物質を含まない強靱な直鎖型の高分子量ポリイミドが最も好ましい。

【0017】本発明に良好に使用できる直鎖型の高分子量ポリイミドの例を表2に示した。なお、Tgはガラス転移温度、又、nは繰返し単位の数を表わす。

【0018】

【表2】

分子構造	T <sub>g</sub> (°C)	商品名 (メーカー)
	428	カプトン (東レ(株)) (商品名)
	399	ノバックス (三菱化成株) (商品名)
	303	ユーレラックス R (宇部興産株) (商品名)
	359	ユーレラックス S (宇部興産株) (商品名)
	256	Larc TPI (三井東圧化学株) (商品名)
	342	P12080 (The Upjohn Co.)
	230	PAI (Amoco Corp)



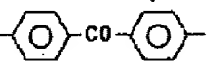
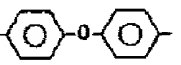
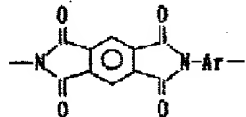
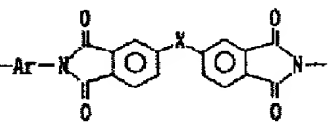
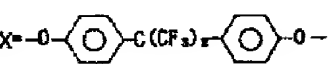
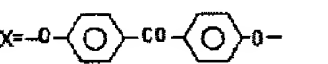
【0019】直鎖型ポリイミドのT<sub>g</sub>は構成成分によって異なり、その例を表3および表4に示した。本発明者らの知見ではT<sub>g</sub>が200℃以上が良く、更に好ましくは

230℃以上であった。

【0020】

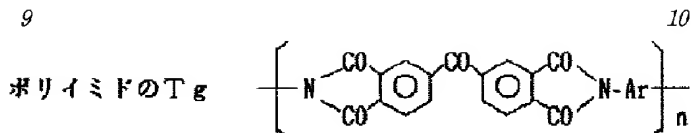
【表3】

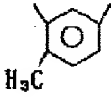
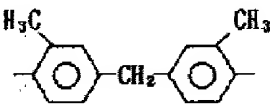
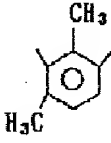
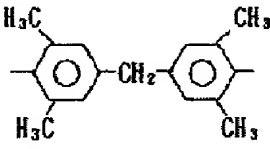
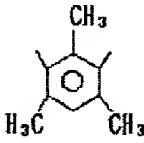
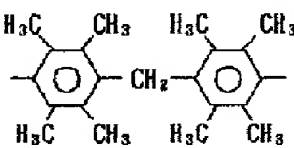
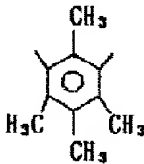
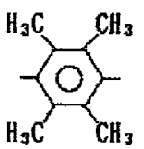
種々のポリイミドの  $T_g$  (°C)

Ar	Ar			
				
	—	442	412	399
				
X=なし	360	—	—	306
X=O	342	313	280	270
X=CO	333	300	288	280
X=C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	339	303	311	307
	254	240	248	237
	226	224	221	221

【0021】

【表4】



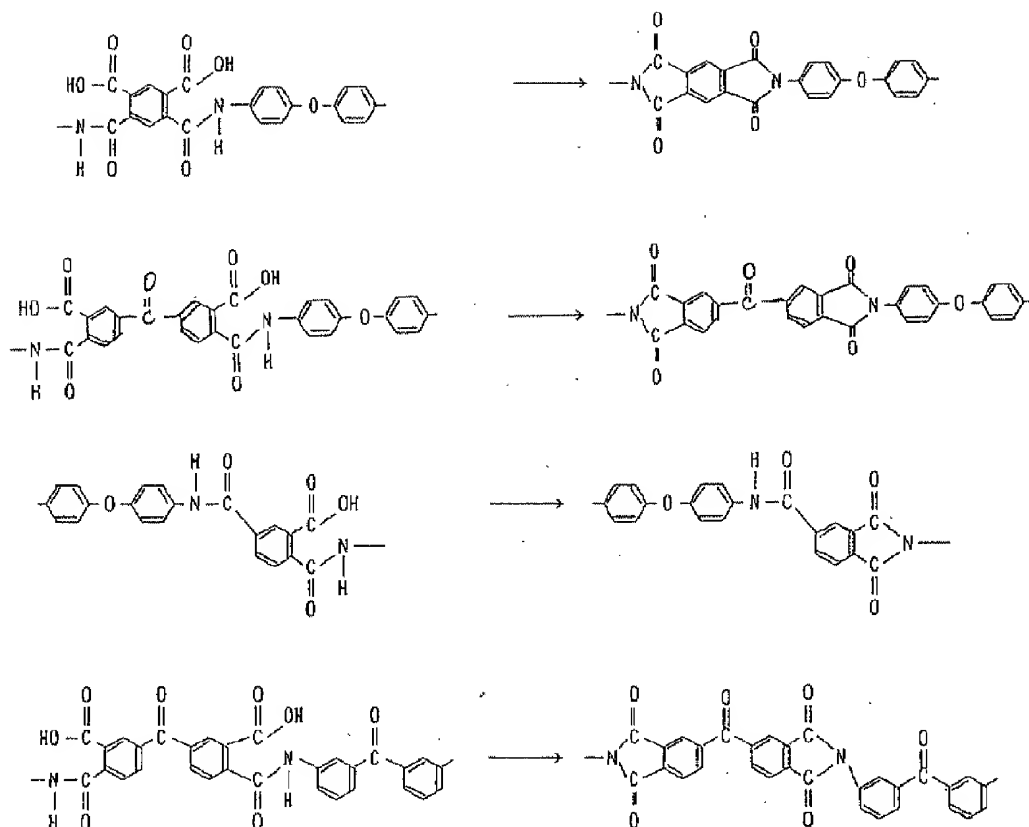
構造 Ar	T <sub>g</sub> (℃)	構造 Ar	T <sub>g</sub> (℃)
	315		285
	384		309
	398		373
	429		
	439		

【0022】射出成形は複雑な形状の成形品を一度の成形で得られるところに経済的価値がある。この複雑な金型表面をポリイミドで被覆し、且つ強固に密着させるには、ポリイミド前駆体溶液を金型表面に塗布し、次いで加熱してポリイミドを金型表面に形成させることが最も好ましいことを発見し、本発明に至った。該ポリイミドは、ガラス転移温度（以後T<sub>g</sub>と略称）が200℃以上の高耐熱性樹脂であり、強度及び伸度に優れ、その破断伸度は好ましくは10%以上であり、型壁面との密着力は好ましくは500g/10mm巾以上である。

【0023】直鎖型ポリイミド前駆体は、例えば芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を開環重付加反応させることにより合成される。これ等ポリイミド前駆体は加熱して脱水環化反応させることによりポリイミドを形成する。本発明に最も好ましい直鎖型ポリイミド前駆体はポリアミド酸でありその代表例の繰返し単位と、それをイミド化したポリイミドの繰返し単位を化1に示す。

【0024】

【化1】



【0025】上記のポリイミド前駆体のポリマーは、カルボキシル基等の極性基のため金型との密着性が良く、金型表面上でポリイミドを反応形成させることにより金型表面に密着したポリイミド薄層が得られる。上記のポリイミド前駆体のポリマーはN-メチルピロリドン等の溶媒に溶かし、金型壁面に塗布される。

【0026】ポリイミドの前駆体溶液には、コーティング時の粘度を調整したり、溶液の表面張力を調整、チキソトロピー性を調整するための添加物を加えたり、又は／及び金型との密着性を上げるための微小の添加物を加えることができる。塗布用に変性したワニスは良好に使用できる。しかし、ポリイミドの熱伝導率を大巾に高くする様な添加物は好ましくない。又、ポリイミドと金型の密着力を大巾に低下させる添加物も好ましくない。

【0027】ポリイミド前駆体のポリマーはカルボキシル基等を含有するため金型との密着性が良く、金型表面上でポリイミドを反応形成させることにより金型表面に密着したポリイミド薄層が得られる。本発明のポリイミドと主金型との密着力は、23℃で500g/10mm巾以上が好ましく、更に好ましくは1kg/10mm巾以上である。これは密着したポリイミドを10mm巾に切り、接着面と直角方向に20mm/分の速度で引張った時の剥離力である。この剥離力は測定場所、測定回数によりかなりバラツキが見られるが、最小値が大きいこ

とが重要であり、安定して大きい剥離力であることが好ましい。本発明に述べる密着力は金型の主要部の密着力の最小値である。主金型をクロムメッキ、ニッケルメッキした場合はより安定した剥離力をもたらす。

【0028】ポリイミドの熱伝導率は小さい程好ましいが、ポリイミドの熱伝導率は0.002cal/cm・sec・℃以下のものが好ましく使用できる。ポリイミド層の厚みは、0.02～2mmの範囲で適度を選択される。0.02mm未満の厚みでは成形品表面改良の効果が少なく、2mmを超えると金型の冷却効果が低下し、成形効率が低下する。金型温度が高い程、ポリイミド層の厚みを薄くし、金型温度が低い程、ポリイミド層の厚みを厚くする必要がある。0.02～2mmの範囲で適度を選択される。又、本発明の金型が使用される成形法によっても、好ましいポリイミド層の厚みは異なる。本発明の金型が最も良好に使用できる射出成形では、0.02～0.5mmの厚みが好ましく、更に好ましくは0.05～0.2mmの厚みである。これに対して、押出ブロー成形では、0.1～1mmの厚みが好ましい。尚、ここでいう“ポリイミド層の厚み”は、微細凹凸表面の平均厚を意味する。又、金型の位置（例えばゲート付近と流動端部付近）で層厚みが均一でない場合においてはその平均厚を意味することとする。

【0029】本発明に使用される直鎖型高分子量ポリイ



ミドの強度及び伸度は大きいことが好ましく、特に破断伸度が大きいことが耐熱サイクルには重要であり、その必要破断伸度は10%以上が好ましく、更に好ましくは20%以上である。破断伸度の測定法はASTM D 638に準じて行う。本発明の金型のポリイミド層表面は、しば状、梨地状、艶消し状等の微細凹凸となっている。しば状とは皮しば状、織布表面状等の凹凸であり、梨地状艶消し状とは表面乱反射が起こる微細凹凸状の表面である。特に本発明では平滑表面に溝状に凹部を有する微細凹凸が好ましい。微細凹凸の程度は中心線平均粗さ(Ra: JIS B0601-1982)で0.5  $\mu$ m ~ 50  $\mu$ m が好ましく、更に好ましくは1  $\mu$ m ~ 30  $\mu$ m である。ポリイミドの厚さは微細凹凸の程度も考慮して決められる。ポリイミド表面を微細凹凸状にするには種々の方法が考えられる。例えば、

- ・鏡面状のポリイミド層をNaOH、KOH、ヒドラジン等のアルカリ液で腐食加工する方法、
- ・ポリイミド前駆体溶液を塗布し、加熱して溶剤を蒸発させた状態で、N-メチルピロリドン等の溶剤を適度に吹きつけ、次いで加熱する方法、
- ・形成したポリイミド層をサンドブラストする方法、等が使用できる。

【0030】この中で、鏡面状のポリイミド層をルカリ液で腐食加工する方法は特に良好に使用できる。ここで云う腐食加工とは、被加工物を化学薬品を用いて溶解腐食(エッチング)せしめ、不要部分を取除き、あるいは表面に必要な形状を食刻する方法である。腐食加工として、写真腐食法等が良好に使用できる。写真腐食法とは、被加工物(本発明ではポリイミド)の表面に所望の図柄をもつ耐食膜(レジスト)を、写真的手法で形成し、レジストが無い露出ポリイミド面を腐食液(本発明ではアルカリ液)で腐食する方法である。

【0031】写真腐食法の工程を図1に示す。

- ・原版(パターン)の作成

被加工物のエッチングを受ける部分と、受けない部分に対応する白黒の画像を持ったフィルムやガラス板から成る原版(パターン)をまず作製する。

- ・製版(被加工物の表面に必要な図柄をもった耐食被膜をつくる)

被加工物(ポリイミド)の表面を十分に脱脂する。次に感光性の耐食膜溶液(感光膜)を塗布し乾燥せしめる。該感光膜で被覆されたポリイミド面に対し、別途に製作されたパターンを焼付ける。焼付けが終わった被加工物は、次に現像操作を行ない、非感光部の感光膜を除去する。次にレジストを十分に硬化せしめる。

【0032】耐食膜形成にはドライフィルムレジスト等も良好に使用できる。ドライフィルムレジストは一般にカバーフィルム/フォトレジスト/キャリアフィルムの三層から成り、カバーフィルムを剥離して被加工物にはりつけた後、露光、現像を行う。この場合1, 1, 1-

トリクロロエン等で現像できる溶剤現像タイプのドライフィルムレジストが好ましい。更に、レジスト除去もジクロロメタン等の溶剤で除去できるドライフィルムレジストが好ましい。

- ・エッチング(溶解腐食)

製版が終わったポリイミドは腐食液(エッチング溶液)でエッチングする。ポリイミドはアルカリ液でエッチングできる。アルカリ液としては、苛性ソーダ、苛性カリ等の水溶液が良好に使用できる。アルカリ液の強さ、エッチング時間により、エッチング深さを調節する。

【0033】腐食加工するポリイミド面は、腐食加工に先立ち鏡面状にしておくことが好ましい。複雑な金型キャピティ表面に鏡面状に被覆物質を塗布することはきわめて困難であり、そのため塗布された被覆層を表面研磨して鏡面状に仕上げるのが最も良好な方法である。合成樹脂を研磨して、不溶部分を削り鏡面化することは、プラスチックレンズ等を研磨する際に用いられている方法である。合成樹脂を研磨粉等を用いて研磨するには、研磨するに適した合成樹脂を使用する必要がある、よく知られたCR-39(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート)重合体等が適している。すなわち、高度に架橋されていて、硬くて、伸びが小さく、しかもガラス転移温度が高い樹脂が適していると一般に云われている。これに対して直鎖状高分子量体で、破断伸度が大きく強靱な樹脂は研磨には適していないと見られてきた。

【0034】従来のこの考えから云えば、直鎖型高分子量ポリイミドは破断伸度が大きく、強靱であるので、研磨性には適しないということになる。しかし、このような直鎖型高分子量ポリイミドも、高度に架橋が起っている熱硬化型ポリイミドとともに、研磨性が良好であることが、本発明によって始めて明らかとなり、本発明に良好に使用できる。

【0035】射出成形品、特に大型射出成形品では、一般に射出圧力が伝達されやすい樹脂注入口(以後ゲートと称する)付近は金型表面再現性が良く、艶が良くなり、ゲートから離れるに従って金型表面再現性は悪くなり、樹脂流動端部は最も悪くなる。成形品肉厚が薄くなったり、あるいは射出される樹脂の粘度が高い場合、あるいは成形品が大きい場合に、ゲート部と樹脂流動端部の外観の差が大きくなる。

【0036】本発明はこれ等を改善する金型をも提供する。すなわちポリイミドの厚みが、ゲート付近から樹脂流動端部方向へ向って増大している金型である。ここで述べるゲート付近とは、ダイレクトゲート、ピンポイントゲート、サイドゲート等の一般に使用されるゲート付近である。射出成形品には外観が要求される部分と、不要の部分があり、一般にゲートは外観が要求されない部分を選んでその位置を決める。従って、外観が要求される最もゲートに近い部分のポリイミドの厚みをゲート付近のポリイミド厚みとする。すなわち、ゲート付近と

は、ゲート部からポリイミドを被覆する場合には、ゲートから樹脂流動端部までの距離の1/10付近の金型壁面を示し、又、ゲートから金型キャビティに入った真近及びその近傍部にはポリイミドが無く、数10mm進んだ所からポリイミドを被覆する場合は、ポリイミドが本格的に被覆されはじめた部分を本発明にいう、ゲート付近とする。そして、この部分のポリイミドの厚みを用いることとする。

【0037】樹脂流動端部付近とは、外観が要求される最も樹脂流動端部に近い部分、すなわち樹脂流動端部からゲートまでの距離の1/10付近を示す。本発明では樹脂流動端部付近のポリイミド厚みはゲート付近のポリイミド厚みの1.1倍から4倍であり、好ましくは、1.2倍から3倍であり、更に好ましくは1.3倍から2.5倍である。

【0038】一般に、平行板間を流動する流体の圧力損失は次式で示される。

$$\Delta P = \beta \times L \eta Q / H^2$$

$\Delta P$  : 圧力損失

$\eta$  : 粘度

$Q$  : 流量

$H$  : 平行板間距離

$\beta$  : 定数

$L$  : 流動距離

すなわち、圧力損失は粘度と流動距離に比例し、平行板間距離の2乗に反比例する。

【0039】射出成形では上記数式から明らかな様に、ゲートから離れるに従って圧力損失は大きく、ゲートから離れる程金型壁面を押す樹脂圧力は低下する。金型キャビティの形状及びゲートの取り方、樹脂の種類によって異なるが、一般に合成樹脂の射出圧力が1000kg/cm<sup>2</sup>でも流動端部では数十kg/cm<sup>2</sup>に低下している。従って、射出された合成樹脂が金型壁面に押しつけられる力が流動端部では著しく低下しており、金型表面再現性が低下し、艶が悪くなる。上記式の $L$ と $\eta$ が大きい場合、すなわち、大型成形品で難加工性樹脂では差が大きくなる。

【0040】本発明はこの様な時に発生する問題を解決したものである。金属等の熱伝導率が良く、かつ冷却された金型へ加熱可塑性樹脂を射出すると、射出された樹脂は金型壁面に接した部分が射出圧力が十分にかかる前に直ちに冷却固化される。金型壁表面が十分に再現されるためには、金型壁面に接した樹脂に、軟化温度以上の状態で射出圧力が十分にかかる必要がある。金型壁表面を断熱物質で被覆し、該金型へ加熱可塑性樹脂を射出すると、射出された樹脂の熱で金型壁面が一時的に加熱され、軟化温度以上の状態で射出圧力がかかり、金型壁表面が十分に再現される。

【0041】被覆されるポリイミド層の厚みが厚い程、金型壁面が軟化温度以上に保たれる時間が長くなり金

型壁表面の再現性が良くなる。本発明では、金型壁面の再現性が悪い樹脂流動端部の断熱樹脂層を厚くすることにより、射出成形品の型表面再現性を均一にするものである。射出成形の金型キャビティは一般に複雑な形状をしており、射出圧力は単に流動距離 $L$ だけによって低下してゆくものではない。前記式の $H$ （型キャビティの厚みに相当）、樹脂粘度等により大きく左右される。合成樹脂が型キャビティを満たした直後の射出圧力分布と型表面再現性は相関があり、本発明ではポリイミド層の厚み分布が、型キャビティ内の該射出圧力分布とほぼ逆の関係にあることが好ましい。すなわち、型キャビティに合成樹脂が充填された直後の型内圧力の高い所が薄く、型内圧の低い所が厚い関係にあることが好ましい。

【0042】本発明の金型で成形される合成樹脂は一般に射出成形やブロー成形等に使用できる熱可塑性樹脂である。例えば、スチレン重合体又はその共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等オレフィン重合体又はその共重合体、塩化ビニール重合体又はその共重合体、ポリアセタール、ポリアミド、ポリエステル、等の一般の熱可塑性樹脂が使用できる。

【0043】これ等の樹脂に、各種強化剤、各種充填物を配合した場合、あるいはポリマーアロイ等とした場合は特に大きい効果が得られる。例えば、これ等の樹脂に、ゴム、ガラス繊維、アスベスト、炭酸カルシウム、タルク、硫酸カルシウム、発泡剤、木粉等の1種又は2種以上を配合することができる。又、ゴミ、塗料粉等の異物が混入しているリサイクル樹脂も本発明に良好に使用できる。

【0044】本発明を主に射出成形で説明したが、本発明金型はブロー成形でも同様に使用できる。

【0045】

【実施例】次の主金型とポリイミドを用いる。

主金型：鋼材（S55C）でつくられ、100mm×100mmの正方形、厚さ2mmの平板状型キャビティを有し、型表面は鏡面状である。鋼材の熱伝導率約0.2cal/cm・sec・℃。該表面に0.02mm厚の鏡面状クロムメッキを有する。

【0046】ポリイミド前駆体：直鎖型ポリイミド前駆体、ポリイミドワニス「トレニース#3000」（東レ（株）商品名）。硬化後のポリイミドの $T_g$ は300℃、熱伝導率0.0005cal/cm・sec・℃。破断伸度60%。

【0047】ドライフィルムレジスト：溶剤現象タイプのドライフィルムレジスト「サンフォートSF」（旭化成工業（株）製）。

主金型表面を、十分に脱脂し、次いで、ポリイミド前駆体を塗布し、120℃→210℃→290℃の順に加熱し、この塗布、加熱を3回繰返してポリイミド層を形成する。次いで、パフにダイヤモンドペーストをつけて電動グラインダーで研磨を行い、0.1mm厚の鏡面状直

鎖型ポリイミド被覆層を形成する。

【0048】被覆層を10mm巾に切り、20mm／分の速度で被覆面と直角方向に引張り、密着力を測定する。密着力は2.0～2.2kg／10mm巾である。該ポリイミド表面を十分に脱脂した後、ドライフィルムレジストをはりつけ、その表面に皮しば状パターンを置いて紫外線露光を行い、次いで1,1,1-トリクロロエタンを用いて現象、苛性カリ水溶液を用いてエッチング、ジクロロメタンを用いてレジスト除去の順に行い、ポリイミドの皮しば状表面を有する本発明金型を得る。

【0049】上記本発明金型を用いてハイインパクトポリスチレン樹脂で射出成形を行い、型再現性に優れた良好な皮しば表面を有する樹脂成形品が得られる。金型内

の必要冷却時間は、約10%の増大があるのみで、影響は小さく、1万回の成形後も型表面のポリイミドには、割れ、剥離等が認められない。樹脂として、ガラス繊維、炭酸カルシウム粉等配合樹脂、塗装された成形品を粉碎して回収した回収樹脂等の外観が悪い樹脂を用いて同様に射出成形すると、外観改良効果は更に著しい。

【0050】

【発明の効果】型表面を微細凹凸表面ポリイミドで被覆した金型で成形することにより、冷却時間の増大が小さく、数万回の繰返し成形に耐え、型表面再現性に優れた成形品を得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】写真腐蝕法の工程図である。

【図1】

